

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-254047
(43)Date of publication of application : 22.09.2005

(51)Int.Cl.

B01J 23/63
B01D 53/94
B01J 32/00
B01J 35/02
B01J 37/03
F01N 3/10

(21)Application number : 2004-065556

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 09.03.2004

(72)Inventor : HIRABAYASHI TAKESHI
KUNO HISASHI
MIURA MASAHIDE

(54) EXHAUST EMISSION CONTROL CATALYST, METAL OXIDE PARTICLE, AND
PRODUCTION METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust
emission control catalyst having improved heat
resistance and oxygen storing capacity, and to provide
metal oxide particles and a production method of the
metal oxide particles.

SOLUTION: The present invention relates to: metal
oxide particles having a central part (1) with the number
of moles of alumina and silica larger than that of ceria,
and a surface layer (2) with the number of moles of ceria
larger than the total number of moles of alumina and
silica; the exhaust emission control catalyst containing
the metal oxide particles and a noble metal carried
thereon; and the production method of the metal oxide
particles.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

a metallic oxide particle containing either [at least] alumina or silica and Seria – and

The precious metals supported by said metallic oxide particle,

An exhaust gas cleaning catalyst comprising:

An implication and said metallic oxide particle are the central parts with more sum total of the number of mols of alumina and silica than the number of mols of Seria.

A surface layer with more mols of Seria than the sum total of the number of mols of alumina and silica.

[Claim 2]

said metallic oxide particle – at least one sol of alumina and silica, and ceria – the exhaust gas cleaning catalyst according to claim 1 formed from a solution containing sol.

[Claim 3]

The exhaust gas cleaning catalyst according to claim 1 or 2 in which said metallic oxide particle has the particle diameter of 500 nm or less.

[Claim 4]

The exhaust gas cleaning catalyst according to any one of claims 1 to 3 in which said precious metals are platinum.

[Claim 5]

A metallic oxide particle comprising:

The central part with more sum total of the number of mols of alumina and silica than the number of mols of Seria.

A surface layer with more mols of Seria than the sum total of the number of mols of alumina and silica.

[Claim 6]

at least one sol of alumina and silica, and ceria – preparing a solution containing sol,

the pH of said solution – ceria – bringing close to an isoelectric point of at least one sol of alumina and silica rather than an isoelectric point of sol – and

Sol is made to condense from said solution and an aggregate is made,

A manufacturing method of a metallic oxide particle characterized by comprising the following.

The central part with more sum total of the number of mols of alumina and silica than ***** and the number of mols of Seria.

A surface layer with more mols of Seria than the sum total of the number of mols of alumina and silica.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to a metallic oxide suitable as a carrier of the exhaust gas cleaning catalyst for purifying the ingredient in the exhaust gas discharged from an internal-combustion engine, and an exhaust gas cleaning catalyst, and a manufacturing method for the same.

[Background of the Invention]

[0002]

In the exhaust gas from internal-combustion engines, such as an automobile engine, nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), etc. are contained.

After these substances are purified by the exhaust gas cleaning catalyst, they are emitted into the atmosphere.

As a typical thing of the exhaust gas cleaning catalyst used here, the three way component catalyst which supported the precious metals, such as platinum (Pt), rhodium (Rh), and palladium (Pd), to porous metal oxide carriers, such as gamma-alumina, is known.

[0003]

In order for oxidation of CO and HC and reduction of NO_x to advance efficiently by operation of a three way component catalyst, it is required for the air-fuel ratio of an internal-combustion engine to be theoretical air fuel ratio (SUTOIKI). When an internal-combustion engine is operated on conditions (rich) with much fuel to conditions (Lean) or air with much air to fuel, the three way component catalyst cannot demonstrate the cleaning capacity enough.

[0004]

Then, in order to absorb change of the oxygen density in exhaust gas and to heighten the exhaust gas cleaning capacity of a three way component catalyst, Using the material which has the oxygen occlusion ability (OSC ability) which carries out occlusion of the oxygen when the oxygen density in exhaust gas is high, and emits oxygen when the oxygen density in exhaust gas is low by an exhaust gas cleaning catalyst is performed. It is [which has OSC ability] Seria (CeO_2) which is typical as a material.

[0005]

Being improved, if the OSC ability of this Seria uses Seria with zirconia and considers it as the Seria zirconia multiple oxide is known (refer to patent documents 1-5). Thus, although multiple-oxide-izing Seria improves the heat resistance of Seria, still sufficient heat resistance is not necessarily obtained.

[0006]

In the patent documents 6, in order to improve the heat resistance of the Seria zirconia multiple oxide, zirconium hydroxide is used as a source of zirconia.

[0007]

- [Patent documents 1] JP,8-103650,A
- [Patent documents 2] JP,8-109020,A
- [Patent documents 3] JP,8-109021,A
- [Patent documents 4] JP,2000-319019,A
- [Patent documents 5] JP,2001-89143,A
- [Patent documents 6] JP,10-194742,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0008]

In this invention, the exhaust gas cleaning catalyst and metallic oxide particle which have OSC ability and the improved heat resistance, and the manufacturing method of this metallic oxide particle are provided.

[0009]

Seria not only has OSC ability, but according to the latest research, compatibility with platinum was strong and it turned out that the grain growth (sintering) of the platinum supported by it on Seria and the fall of the exhaust gas cleaning capacity by it are controlled. Therefore, since platinum is disorderly supported on Seria on the surface of a composite metal oxide, and both of zirconia when Seria is used in the form of the Seria zirconia composite metal oxide like before, the sintering prevention capability of platinum by Seria is not fully demonstrated.

[0010]

Therefore, in this invention, the exhaust gas cleaning catalyst and metallic oxide particle having the sintering preventive effect of platinum, heat resistance, and OSC ability, and the manufacturing method of this metallic oxide particle are provided.

[0011]

These problems are an applicant's for this patent applications for patent No. (in the time of this application application, it is unpublished) 312744 [2002 to], and are selectively solved also by providing the zirconia particle which has the Seria surface.

[Means for Solving the Problem]

[0012]

An exhaust gas cleaning catalyst of this invention is provided with the following.

A metallic oxide particle containing either [at least] alumina or silica and Seria and the precious metals supported by this metallic oxide particle, especially platinum are included, and this metallic oxide particle is the central part with more sum total of the number of mols of alumina and silica than the number of mols of Seria.

A surface layer with more mols of Seria than the sum total of the number of mols of alumina and silica.

a metallic oxide particle of an exhaust gas cleaning catalyst of this this invention – especially – at least one sol of alumina and silica, and ceria – it is formed from a solution containing sol. Especially this metallic oxide particle has the particle diameter of 500 nm or less.

[0013]

According to this, the heat resistance of an exhaust gas cleaning catalyst which has the OSC ability by Seria by the central part which is rich in either [at least] alumina or silica is improved.

[0014]

When the precious metals used by an exhaust gas cleaning catalyst of this invention are platinum, an exhaust gas cleaning catalyst of this invention, It can have a sintering preventive effect of platinum obtained by the Seria surface, heat resistance obtained by the central part which is rich in either [at least] alumina or silica, and OSC ability by Seria.

[0015]

A metallic oxide particle of this invention is provided with the following.

The central part with more sum total of the number of mols of alumina and silica than the number of mols of Seria.

A surface layer with more mols of Seria than the sum total of the number of mols of alumina and silica.

a metallic oxide particle of this this invention – especially – at least one sol of alumina and silica, and ceria – it is formed from a solution containing sol. Especially this metallic oxide particle has the particle diameter of 500 nm or less.

[0016]

According to this, the heat resistance of a metallic oxide particle which has the OSC ability by Seria by the central part which is rich in either [at least] alumina or silica is improvable. When supporting platinum to a metallic oxide particle of this invention, it can have a sintering preventive effect of platinum obtained by the Seria surface, heat resistance obtained by the central part which is rich in either [at least] alumina or silica, and OSC ability by Seria.

[0017]

A method of this invention of manufacturing a metallic oxide particle which has a surface layer with more mols of Seria than the sum total of the number of mols of alumina, the central part with much sum total of the number of mols of silica and alumina, and silica rather than the number of mols of Seria is provided with the following.

at least one sol of alumina and silica, and ceria – preparing a solution containing sol

the pH of a solution – ceria – bringing close to an isoelectric point of at least one sol of alumina and silica rather than an isoelectric point of sol

It adjusts to less than **0.5 more preferably less than at least **one less than **two isoelectric points of alumina and silica.

Sol is made to condense from this solution and an aggregate is made.

[0018]

According to this, a metallic oxide particle which has a surface layer with more mols of Seria than the sum total of the number of mols of alumina, the central part with much sum total of the number of mols of silica and alumina, and silica rather than the number of mols of Seria can be especially manufactured with a detailed size.

[Effect of the Invention]

[0019]

According to this invention, the improved heat resistance, the exhaust gas cleaning catalyst which has OSC ability, a metallic oxide particle, and the manufacturing method of this metallic oxide particle are provided.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0020]

The metallic oxide particle used by the exhaust gas cleaning catalyst of this invention, at least one sol of alumina and silica, and ceria – the solution containing sol being prepared and the pH of this solution, for example by addition of acid or alkali, ceria – bringing close to the isoelectric point of at least one sol of alumina and silica rather than the isoelectric point of sol – and – for example, it can obtain by condensing this solution by a method including making sol condense from this solution and making an aggregate. This aggregate can be dried and calcinated further and the metallic oxide particle of this invention can be obtained.

[0021]

Thus, as for the metallic oxide particle of this invention obtained, in order to obtain large surface area, it is preferred to have a small particle size, for example, it has the particle diameter of 500 nm or less, 200 nm or less, 100 nm or less, or 50 nm or less. A metallic oxide particle is detailed in this way, and when the layer which is rich in Seria becomes thin, OSC ability and heat resistance are improved good.

[0022]

the metallic oxide particle of this invention – the particles of alumina and/or silica – ceria – it mixes with sol and/or the salting in liquid of Seria, and desiccation, calcination, etc. are carried out, and even if it carries out the coat of Seria to the surroundings of this metal oxide powder, it can obtain. However, since the metallic oxide particle which can generally be obtained has a size of not less than several micrometers when carrying out the coat of Seria to the circumference of metallic oxide particles, such as alumina and/or silica, If the coat of Seria is carried out to the circumference of this metallic oxide particle, also in the metallic oxide particle obtained, mean particle diameter will become a size of not less than several micrometers.

[0023]

on the other hand, at least one sol of alumina and silica and ceria – when manufacturing the metallic oxide particle of this invention using the solution containing sol, the particles whose mean particle diameter is very small can be made. The precious metals can be supported with a high dispersion state when the precious metals are supported on this metallic oxide particle surface. For example, when the sol actually used as a raw material has the mean particle diameter which is about 5 nm, Generally the metallic oxide particle which the mean particle diameter of the metallic oxide particle compounded by the method of this invention ground the lump of the metallic oxide to being made to 50 nm or less, and was manufactured has the mean particle diameter of 1 micrometers or more.

[0024]

the manufacturing method of the metallic oxide particle of this invention – at least one sol of alumina and silica, and ceria – the pH of the solution containing sol is brought close to the isoelectric point of at least one sol of alumina and silica.

According to this, the F-potential of the particle surface of at least one sol of alumina and silica becomes small, electric rebounding between particles becomes small, and it becomes easy to condense sol. this time – the pH of a solution – ceria – if separated with the isoelectric point of sol – ceria – sol has large F-potential and a sol particle does not condense it easily due to electric rebounding between particles.

[0025]

therefore – if it is in this state, the solution of a metallic oxide is condensed, for example and sol is made to condense – alumina and/or silica – sol condensing and forming alumina and/or a silica particle (1) – after that – the surface of these particles – Seria – (2) accumulates. Thus, if the obtained metallic oxide particle is dried and calcinated, the central part (1) has much alumina and/or silica, and a metallic oxide particle with much Seria can be obtained to a surface layer (2). The metallic oxide particle obtained from condensation of sol by the method of such this invention can have small particle diameter, for example, can have the particle diameter of 500 nm or less, 200 nm or less, 100 nm or less, or 50 nm or less.

[0026]

The catalyst for emission gas purification of this invention can support and manufacture the precious metals to the carrier which is a metallic oxide particle of this invention. As the precious metals made to support here, although Pt, Rh, Pd, Ir, and Ru can be mentioned, since Seria has high compatibility to platinum and sintering of platinum is prevented, especially the thing for which platinum is supported is preferred. The holding amount of the precious metals to a metallic oxide particle is 0.01 to 5 mass % to a metallic oxide particle, and is generally 0.1 to 2 mass % especially.

[0027]

the alumina sol used for manufacture of the metallic oxide particle of this invention, and silica – sol and ceria – the term "sol" in sol, It is the colloid of a metallic oxide or a metal hydrate distributed by organic dispersion media, such as a fluid, for example, water, alcohol, or an acetylacetone, especially water, and the substance which generates the oxide of the metal is meant by removing and calcinating carrier fluid. As concrete sol, the substance produced by hydrolyzing and condensing in the solution in the alkoxide of these metal, acetylacetone, acetate, a nitrate, etc. can be illustrated. Such sol is publicly known materials and can obtain what is marketed.

[0028]

The isoelectric point of sol can be measured based on the stopwatch method which is one of the electrophoresis microscopic methods indicated to JIS R1638.

[0029]

Although regulation of pH of raw material sol can be performed by adding arbitrary acid or alkali, as acid, mineral acid, for example, nitric acid, and/or chloride are preferred. As alkali, an ammonia solution and/or sodium hydroxide are preferred.

[0030]

Usually, the sol of the metallic oxide marketed is adjusted by pH which a metallic oxide does not condense. That is, as for commercial sol, it is common to have pH which is separated from the isoelectric point of the sol, and to make it sol have precipitation generated by it.

[0031]

the case where alumina and/or silica are settled from raw material sol – pH – alumina and/or silica – actual, although it is preferred to make it in agreement at the isoelectric point of sol – this is very difficult operationally. therefore, pH of raw material sol – ceria – the isoelectric point of sol – alumina and/or silica – what is necessary is just to prepare to the value near the isoelectric point of sol – for example, alumina and/or silica – it can adjust to less than **0.5 more preferably less than **1.0 less than **2.0 isoelectric points of sol.

[0032]

Regulation of pH of raw material sol, measuring pH of raw material sol with a pH meter. The quantity of acid required for pH regulation or alkali can be measured using the method of adding acid or alkali to raw material sol, and the raw material sol sampled beforehand, and it can carry out by the method of adding acid or alkali of quantity for which it asked by calculation based on it to the whole raw material sol, etc.

[0033]

Although the metallic oxide particle of this invention includes either [at least] alumina or silica and Seria, it can contain further 1 or two or more metallic oxides other than these. for example, the metallic oxide particle of this invention – alumina and/or silica – sol and ceria – metalated sol and/or salts other than sol can be obtained from the solution contained further. As metal other than this aluminum, Si, and Ce, Can choose from the group which consists of s-block metal, d-block metal, p-block metal, and f-block metal arbitrarily, and specifically, Na, K, Mg, Ca, Ba, Sr, La, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ti, Zr, Sn, Mn, Fe, Co, nickel, Cr, Nb, Cu, V, Mo, W, Zn, and Ta can be illustrated.

[0034]

the alumina used by this invention, and/or silica – sol and ceria – sol and the salt of other metal, and/or the mixture ratio of sol can be defined arbitrarily. Inside of the metallic oxide particle of this invention: (aluminum+Si) In order to maintain heat resistance, the comparable thing of the mole ratio of Ce is preferred, for example, it can be set to 1:0.5 to 0.5:1, 1:0.8 to 0.8:1, or about 1:1. When the metallic oxide particle of this invention contains metal other than aluminum, Si, and Ce, the mole ratio of : (aluminum+Si+Ce) and other metal in the metallic oxide particle of this invention can be set to 5:1-20:1, 8:1-10:1, or about 9:1.

[0035]

Although removal and desiccation of carrier fluid from raw material sol can be performed at arbitrary methods and arbitrary temperature, they can put raw material sol into 120 ** oven, for example, and can carry out removal and desiccation for carrier fluid.

[0036]

The raw material which removed carrier fluid, and was produced from raw material sol by being dried can be calcinated, and a metallic oxide particle can be prepared. Calcination can be performed at the more than (for example, 500-1100 **) temperature generally used in metallic-oxide composition, for example, 500 **.

[0037]

the time of measuring the metallic oxide particle of this invention by X linear-light electronic spectroscopic analysis (XPS) - more than 55-mol% of the surface of a metallic oxide particle - especially - more than 70-mol% - more than 80-mol% can be covered more nearly especially in Seria.

[0038]

The coat of the catalyst for emission gas purification of this invention can be carried out to a monolith carrier, for example, the honeycomb made from ceramics, and it can also be used for it.

[0039]

Hereafter, based on an example, this invention is explained further.

[Example]

[0040]

[Example 1] Pt(2 % of the weight)/CeO₂ surface aluminum₂O₃ catalyst

the ceria which contains CeO₂ 15% of the weight - as the ratio of the number of mols of Ce and aluminum was set to 1:1, it mixed sol and the alumina sol which contains aluminum₂O₃ 10% of the weight, and raw material sol was obtained. here - the isoelectric point of alumina sol - about 4.2 ceria - the isoelectric point of sol was about 7.7.

[0041]

Nitric acid was dropped at this raw material sol, pH was set to four, and the output acquired by drying for 24 hours at 120 ** was calcinated at 700 ** for 5 hours. Thus, make water distribute the obtained metallic oxide, add a dinitrodiammine platinum solution here, agitate for 2 hours, dry at 120 ** by after that, and it calcinates at 500 ** for 2 hours, It has a surface layer of CeO₂, and the central part of aluminum₂O₃, and the catalyst (it is considered as a "Pt(2 % of the weight)/CeO₂ surface aluminum₂O₃ catalyst") which had 2% of the weight of Pt supported to the weight of these oxides was acquired. In order to use by examination, compression molding of this catalyst was carried out, and it was made the pellet of 1 mm square.

[0042]

[Example 2] Pt(2 % of the weight)/CeO₂ surface SiO₂ catalyst

the silica which contains SiO₂ 10% of the weight instead of alumina sol - like Example 1 except having used sol, It has a surface layer of CeO₂, and the central part of SiO₂, and the catalyst (it is considered as a "Pt(2 % of the weight)/CeO₂ surface SiO₂ catalyst") which had 2% of the weight of Pt supported to the weight of these oxides was acquired. silica - the isoelectric point of sol was about 2.9. This catalyst was made into the pellet of 1 mm square like Example 1, and was used by the examination.

[0043]

[Comparative example 1] Pt(2 % of the weight)/CeO₂ catalyst

the ceria used in Example 1 - the output acquired by drying sol over 24 hours at 120 ** was calcinated at 700 ** for 5 hours, and CeO₂ was obtained. Then, the CeO₂ catalyst (it is considered as a "Pt(2 % of the weight)/CeO₂ catalyst") which supported Pt 2% of the weight was acquired using the same method as Example 1. This catalyst was made into the pellet of 1 mm square like Example 1, and was used by the examination.

[0044]

[Comparative example 2] Pt (2 % of the weight) / aluminum₂O₃ catalyst

The output acquired by drying the alumina sol used in Example 1 over 24 hours at 120 ** was calcinated at 700 ** for 5 hours, and aluminum₂O₃ was obtained. Then, the aluminum₂O₃ catalyst (it is considered as a "Pt (2 % of the weight) / aluminum₂O₃ catalyst") which supported Pt 2% of the weight was acquired using the same method as Example 1. This catalyst was made into the pellet of 1 mm square like Example 1, and was used by the examination.

[0045]

[Comparative example 3] Pt(2 % of the weight)/CeO₂+aluminum₂O₃ catalyst

As the ratio of the number of mols of Ce and aluminum was set to 1:1, it mixed CeO₂ and aluminum₂O₃ which were obtained by the comparative examples 1 and 2. Then, the mixed catalyst (it is considered as a "Pt(2 % of the weight)/CeO₂+aluminum₂O₃ catalyst") of CeO₂ and aluminum₂O₃ which supported Pt 2% of the weight was acquired

using the same method as Example 1. This catalyst was made into the pellet of 1 mm square like Example 1, and was used by the examination.

[0046]

[Comparative example 4] Pt(2 % of the weight)/CeO₂ surface ZrO₂ catalyst

the zirconia which contains ZrO₂ 10% of the weight instead of alumina sol – like Example 1 except having used sol, It has a surface layer of CeO₂, and the central part of ZrO₂, and the catalyst (it is considered as a "Pt(2 % of the weight)/CeO₂ surface ZrO₂ catalyst") which had 2% of the weight of Pt supported to the weight of these oxides was acquired. This catalyst was made into the pellet of 1 mm square like Example 1, and was used by the examination.

[0047]

[Catalyst evaluation]

The following rich atmosphere gas and lean atmosphere gas of the presentation of Table 1 were changed for every minute, and durability was performed over 5 hours at 800 **.

[Table 1]

表 1. 耐久ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

[0048]

The performance was evaluated about the catalyst of Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-4 by circulating the **** gas of a presentation of the following table 2 over 20 minutes at 400 **, and reducing temperature to 150 ** after that. Here, in each examination, the sum total gas mass flow was a part for 6.0L/J, and the catalyst amount was 1.5g. The specific area of catalyst (referred to as "SSA") by a BET one point method for BET method, Pt particle diameter by CO pulse adsorption process in -80 **, and HC purifying rate (HC concentration in the HC concentration / entering gas in appearance gas) asked for the performance of the catalyst about the temperature (referred to as "HC-T50") which will be 50%.

[Table 2]

表 2. 評価ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
ストイキ	バランス	10	1500	0.65	1000	0	0.7	5

[0049]

The result of the obtained catalyst evaluation is shown in the following table 3.

[Table 3]

表3. 800°C耐久後の触媒活性評価結果

	触媒	Ce : Al (モル比)	SSA (m ² / g)	Pt粒径 (nm)	HC-T50 (°C)
実施例 1	Pt (2重量%)／ CeO ₂ 表面Al ₂ O ₃ 触媒	50 : 50	121	1. 3	216
実施例 2	Pt (2重量%)／ CeO ₂ 表面SiO ₂ 触媒	50 : 50	145	1. 4	218
比較例 1	Pt (2重量%)／ CeO ₂ 触媒	100 : 0	8	6. 2	325
比較例 2	Pt (2重量%)／ Al ₂ O ₃ 触媒	0 : 100	130	24. 2	356
比較例 3	Pt (2重量%)／ CeO ₂ + Al ₂ O ₃ 触媒	50 : 50	77	15. 6	329
比較例 4	Pt (2重量%)／ CeO ₂ 表面ZrO ₂ 触媒	50 : 50	36	4. 6	288

[0050]

The catalyst of this invention of Examples 1 and 2 has the comparatively large specific surface area equivalent to alumina independent after durability, and is maintaining small Pt particle diameter so that clearly from this table 3. The HC50% purification temperature of the catalyst of this invention of Examples 1 and 2 is also comparatively low, and its functioning from low temperature is clear.

[Brief Description of the Drawings]

[0051]

[Drawing 1]It is a sectional view of the metallic oxide particle of this invention.

[Description of Notations]

[0052]

1 – The central part which is rich in alumina and/or silica

2 – Surface layer which is rich in Seria

[Translation done.]

* NOTICES *

IPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[0051]

[Drawing 1]It is a sectional view of the metallic oxide particle of this invention.

[Translation done.]

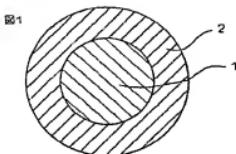
* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-254047

(P2005-254047A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テマコード(参考)
B01J 23/63	B01J 23/56	301A 3G091
B01D 53/94	B01J 32/00	4D048
B01J 32/00	B01J 35/02	4G069
B01J 35/02	B01J 37/03	4G169
B01J 37/03	FO1N 3/10 ZABA	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-65556 (P2004-65556)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成16年3月9日 (2004.3.9)	(74) 代理人	10009759 弁理士 青木 駿
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
		(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

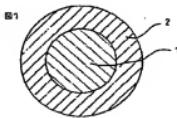
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒並びに、金属酸化物粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 改良された耐熱性及びOSC能を有する排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 セリ亞のモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部(1)と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリ亞のモル数が多い表面層(2)とを有する金属酸化物粒子、この金属酸化物粒子及びこの金属酸化物粒子に担持された貴金属を含む排ガス浄化触媒、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナ及びシリカの少なくとも一方とセリアとを含有する金属酸化物粒子、及び前記金属酸化物粒子に担持された貴金属、を含み、且つ前記金属酸化物粒子が、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する、排ガス浄化触媒。

【請求項2】

前記金属酸化物粒子が、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液から形成される、請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項3】

前記金属酸化物粒子が500nm以下の粒子径を有する、請求項1又は2に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項4】

前記貴金属が白金である、請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項5】

セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子。

【請求項6】

アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液を調製すること、

前記溶液のpHを、セリアゾルの等電点よりも、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づけること、並びに

前記溶液からゾルを凝集させて凝集物を作ること、

前記溶液からゾルを凝集させて凝集物を作ること、
を含む、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関から排出される排ガス中の成分を浄化するための排ガス浄化触媒、並びに排ガス浄化触媒の担体として好適な金属酸化物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 等が含まれており、これらの物質は排ガス浄化触媒によって浄化されてから、大気中に放出されている。ここで使用される排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 等の貴金属をアルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持した三元触媒が知られている。

【0003】

三元触媒の作用によってCO及びHCの酸化、並びにNO_xの還元が効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比 (ストイキ) であることが必要である。燃料に対して空気が多い条件 (リーン) 又は空気に対して燃料が多い条件 (リッチ) で内燃機関が運転された場合は、三元触媒はその浄化能力を充分発揮できない。

【0004】

そこで、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高い場合には酸素を吸収し、また排ガス中の酸素濃度が低い場合には酸素を放出する酸素吸収能 (OSC能) を有する材料を、排ガス浄化触媒で用いることが行われている。OSC能を有する材料として代表的なものは、セリア (CeO₂) である。

【0005】

このセリアのOSC能は、セリアをジルコニアとともに使用して、セリアーアジルコニア複合酸化物とすると改良されることが知られている（特許文献1～5参照）。このようにセリアを複合酸化物化することはセリアの耐熱性を改良するが、まだ十分な耐熱性が得られるわけではない。

【0006】

特許文献6ではセリアーアジルコニア複合酸化物の耐熱性を改良するために、ジルコニア源として水酸化ジルコニウムを使用している。

【0007】

【特許文献1】特開平8-103650号公報
【特許文献2】特開平8-109020号公報
【特許文献3】特開平8-109021号公報
【特許文献4】特開2000-319019号公報
【特許文献5】特開2001-89143号公報
【特許文献6】特開平10-194742号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明では、OSC能と改良された耐熱性とを有する排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供する。

【0009】

最近の研究によれば、セリアはOSC能を有するだけでなく、白金との親和性が強く、それによってセリア上に担持された白金の粒成長（シンタリング）及びそれによる排ガス浄化能力の低下を抑制することが分かった。従って従来のようにセリアーアジルコニア複合金属酸化物の形でセリアを利用した場合には、白金は、複合金属酸化物表面のセリア及びジルコニアの両者の上に無秩序に担持されるので、セリアによる白金のシンタリング防止能力が充分に発揮されていない。

【0010】

従って本発明では、白金のシンタリング防止効果と耐熱性とOSC能とを併せ持つ排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供する。

【0011】

尚、これらの問題は、本願出願人の特願2002-312744号（本願出願時において未公開）で、セリア表面を有するジルコニア粒子を提供することによっても部分的に解決されている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の排ガス浄化触媒は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方とセリアとを含有する金属酸化物粒子、及びこの金属酸化物粒子に担持された貴金属、特に白金を含み、且つこの金属酸化物粒子が、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する。この本発明の排ガス浄化触媒の金属酸化物粒子は特に、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液から形成される。またこの金属酸化物粒子は特に、500nm以下の粒子径を有する。

【0013】

これによれば、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって、セリアによるOSC能を有する排ガス浄化触媒の耐熱性が改良される。

【0014】

また本発明の排ガス浄化触媒で使用される貴金属が白金である場合、本発明の排ガス浄化触媒は、セリア表面によって得られる白金のシンタリング防止効果と、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって得られる耐熱性と、セリアによるOSC能と

を併せ持つことができる。

【0015】

本発明の金属酸化物粒子は、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する。この本発明の金属酸化物粒子は特に、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液から形成される。またこの金属酸化物粒子は特に、500nm以下の粒子径を有する。

【0016】

これによれば、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって、セリアによるOSC能を有する金属酸化物粒子の耐熱性を改良することができる。また本発明の金属酸化物粒子に白金を担持する場合、セリア表面によって得られる白金のシングリング防止効果と、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって得られる耐熱性と、セリアによるOSC能とを併せ持つことができる。

【0017】

セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子を製造する本発明の方法は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液を調製すること、この溶液のpHを、セリアゾルの等電点よりも、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づけること、特にアルミナ及びシリカの等電点±2以内、好ましくは少なくとも±1以内、より好ましくは±0.5以内に調節すること、並びにこの溶液からゾルを凝集させて凝集物を作ることを含む。

【0018】

これによれば、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子を、特に微細な寸法で、製造できる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、改良された耐熱性とOSC能を有する排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の排ガス浄化触媒で使用される金属酸化物粒子は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液を調製し、この溶液のpHを、例えば酸又はアルカリの添加によって、セリアゾルの等電点よりも、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づけ、そして例えばこの溶液を濃縮することによって、この溶液からゾルを凝集させて凝集物を作ることを含む方法によって得ることができる。この凝集物を更に乾燥及び焼成して本発明の金属酸化物粒子を得ることができる。

【0021】

このようにして得られる本発明の金属酸化物粒子は、大きい表面積を得るために小さい粒度を有することが好ましく、例えば500nm以下、200nm以下、100nm以下、又は50nm以下の粒子径を有する。またこのように金属酸化物粒子が微細であり、セリアに富む層が薄くなることによって、OSC能及び耐熱性が良好に改良される。

【0022】

本発明の金属酸化物粒子は、アルミナ及び/又はシリカの粒子をセリアゾル及び/又はセリアの塩溶液と混合し、乾燥及び焼成等して、この金属酸化物粉末の周りにセリアをコートしても得ることができる。しかしながら、アルミナ及び/又はシリカ等の金属酸化物粒子の周囲にセリアをコートする場合、一般的に入手できる金属酸化物粒子は数μm以上の大きさを有するので、この金属酸化物粒子の周囲にセリアをコートすると、得られる金属酸化物粒子も平均粒子径が数μm以上の大きさになる。

【0023】

これに対して、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリ亞ゾルとを含有する溶液を用いて本発明の金属酸化物粒子を製造する場合、平均粒子径が極めて小さい微粒子を作ることができる。この金属酸化物粒子表面に貴金属を担持した場合、貴金属を高分散状態で担持できる。例えば実際に原料として用いたゾルが5 nm程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成される金属酸化物粒子の平均粒子径は50 nm以下にできるのに対し、金属酸化物の固まりを粉碎して製造された金属酸化物粒子は一般に1 μm以上の平均粒子径を有する。

【0024】

本発明の金属酸化物粒子の製造方法では、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリ亞ゾルとを含有する溶液のpHを、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づける。これによれば、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの粒子表面のゼータ電位が小さくなり、粒子間の電気的な反発が小さくなつてゾルが凝集しやすくなる。このときに溶液のpHがセリ亞ゾルの等電点と離れていると、セリ亞ゾルは大きいゼータ電位を有し、粒子間の電気的な反発によってゾル粒子が凝集しにくい。

【0025】

従ってこの状態で、例えば金属酸化物の溶液を濃縮してゾルを凝集させると、アルミナ及び／又はシリカゾルが凝集してアルミナ及び／又はシリカ粒子（1）を形成し、その後で、これらの粒子の表面にセリ亞（2）が堆積する。このようにして得られた金属酸化物粒子を乾燥及び焼成すると、中心部（1）にアルミナ及び／又はシリカが多く、且つ表面層（2）にセリ亞が多い金属酸化物粒子を得ることができる。このような本発明の方法によってゾルの凝集から得られる金属酸化物粒子は、小さい粒子径を有することができ、例えば50 nm以下、200 nm以下、100 nm以下、又は50 nm以下の粒子径を有するようにできる。

【0026】

本発明の排ガス浄化用触媒は、本発明の金属酸化物粒子である担体に貴金属を担持して製造することができる。ここで担持させる貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir及びRuを挙げることができるが、セリ亞は白金に対して高い親和性を有し、白金のシンタリングを防止するので、白金を担持することが特に好ましい。金属酸化物粒子への貴金属の担持量は一般的に、金属酸化物粒子に対して0.1～5質量%であり、特に0.1～2質量%である。

【0027】

本発明の金属酸化物粒子の製造に使用されるアルミナゾル、シリカゾル及びセリ亞ゾルにおける用語「ゾル」は、液体、例えば水、アルコール、又はアセチルアセトン等の有機分散媒、特に水に分散された金属酸化物又は金属水和物のコロイドであって、分散媒を除去し、焼成することによって、その金属の酸化物を生成する物質を意味する。具体的なゾルとしては、これらの金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを溶液中で加水分解及び縮合して得られた物質を示すことができる。これらのゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することができる。

【0028】

ゾルの等電点は、JIS R 16 38に記載されている電気泳動顕微鏡法の1つであるストップウォッチ法に準拠して測定することができる。

【0029】

原料ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができるが、酸としては酢酸、例えば硝酸及び／又は塩酸が好ましい。アルカリとしては、アンモニア水、及び／または水酸化ナトリウムが好ましい。

【0030】

通常、市販されている金属酸化物のゾルは、金属酸化物が凝集しないpHに調節されている。すなわち市販のゾルは、そのゾルの等電点から離れたpHを有し、それによってゾルが沈澱を生成しないようにされているのが一般的である。

【0031】

アルミナ及び／又はシリカを原料ゾルから沈殿させる場合、pHをアルミナ及び／又はシリカゾルの等電点に一致させることができが、実際の操作上、これはきわめて困難である。従って原料ゾルのpHは、セリゾルの等電点よりも、アルミナ及び／又はシリカゾルの等電点に近い値に調製すればよく、例えばアルミナ及び／又はシリカゾルの等電点±2.0以内、好ましくは±1.0以内、より好ましくは±0.5以内に調節することができる。

【0032】

原料ゾルのpHの調節は、pHメーターで原料ゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリを原料ゾルに添加する方法、あらかじめサンプリングした原料ゾルを用いてpH調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それをもとに計算で求めた量の酸又はアルカリを原料ゾル全体に添加する方法等によって行うことができる。

【0033】

本発明の金属酸化物粒子は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方とセリ亞とを含むが、これら以外の1又は複数の金属酸化物を更に含むことができる。例えば本発明の金属酸化物粒子は、アルミナ及び／又はシリカゾルとセリゾルの他に、これら以外の金属のゾル及び／又は塩を更に含有する溶液から得ることができる。このAl、Si及びCe以外の金属としては、s-ブロック金属、d-ブロック金属、p-ブロック金属、及びf-ブロック金属からなる群から任意に選択することができ、具体的には、Na、K、Mg、Ca、Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ti、Zr、Sn、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Nb、Cu、V、Mo、W、Zn、及びTaを例示できる。

【0034】

本発明で用いるアルミナ及び／又はシリカゾル、セリゾル、並びにその他の金属の塩及び／又はゾルの混合比は、任意に定めうる。本発明の金属酸化物粒子中の(A1+Si) : Ceのモル比は、耐熱性を維持するためには同程度であることが好ましく、例えば1 : 0.5～1.0、5 : 1、1 : 0.8～1.0、8 : 1、又は約1 : 1とすることができる。また本発明の金属酸化物粒子がAl、Si及びCe以外の金属を含有する場合には、本発明の金属酸化物粒子中の(A1+Si+Ce) : その他の金属のモル比は、5 : 1～20 : 1、8 : 1～10 : 1、又は約9 : 1とすることができる。

【0035】

原料ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができるが、例えば原料ゾルを120°Cのオーブンに入れ、分散媒を除去及び乾燥をすることができる。

【0036】

原料ゾルから分散媒を除去し、乾燥されて得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を調製することができる。焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば500°C以上(例えば500～1100°C)で行うことができる。

【0037】

本発明の金属酸化物粒子は、X線光電子分光分析(XPS)によって測定したときに、金属酸化物粒子の表面の55mol%超、特に70mol%超、より特に80mol%超がセリ亞で覆われているようにすることができる。

【0038】

本発明の排ガス浄化用触媒は、モノリス担体、例えばセラミック製ハニカムにコートして用いることもできる。

【0039】

以下、実施例に基づいて本発明を更に説明する。

【実施例】

【0040】

[実施例1] Pt(2重量%) / CeO₂表面Al₂O₃触媒

CeO₂を15重量%含むセリゾルと、Al₂O₃を10重量%含むアルミナゾルを、CeとAlとのモル数の比が1 : 1になるようにして混合して原料ゾルを得た。ここでは、

アルミナゾルの等電点が約4.2、セリアゾルの等電点が約7.7であった。

【0041】

この原料ゾルに硝酸を滴下してpHを4にし、120°Cで24時間乾燥して、得られた生成物を700°Cで5時間焼成した。このようにして得られた金属酸化物を水に分散させ、ここにジニトロジアンミン白金溶液を加え、2時間搅拌し、その後で120°Cで乾燥し、500°Cで2時間焼成して、CeO₂の表面層とAl₂O₃の中心部を有し、これらの酸化物の重量に対して2重量%のPtを担持された触媒（「Pt（2重量%）/CeO₂表面Al₂O₃触媒」とする）を得た。試験で用いるために、この触媒を圧縮成型して1mm角のペレットにした。

【0042】

【実施例2】Pt（2重量%）/CeO₂表面SiO₂触媒

アルミナゾルの代わりに、SiO₂を10重量%含むシリカゾルを用いた以外は実施例1と同様にして、CeO₂の表面層とSiO₂の中心部を有し、これらの酸化物の重量に対して2重量%のPtを担持された触媒（「Pt（2重量%）/CeO₂表面SiO₂触媒」とする）を得た。尚、シリカゾルの等電点は約2.9であった。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0043】

【比較例1】Pt（2重量%）/CeO₂触媒

実施例1で用いたセリアゾルを120°Cで24時間にわたって乾燥し、得られた生成物を700°Cで5時間焼成してCeO₂を得た。その後、実施例1と同様の方法を用いて、Ptを2重量%担持したCeO₂触媒（「Pt（2重量%）/CeO₂触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0044】

【比較例2】Pt（2重量%）/Al₂O₃触媒

実施例1で用いたアルミナゾルを120°Cで24時間にわたって乾燥し、得られた生成物を700°Cで5時間焼成してAl₂O₃を得た。その後、実施例1と同様の方法を用いて、Ptを2重量%担持したAl₂O₃触媒（「Pt（2重量%）/Al₂O₃触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0045】

【比較例3】Pt（2重量%）/CeO₂+Al₂O₃触媒

比較例1及び2で得たCeO₂とAl₂O₃を、CeとAlとのモル数の比が1:1になるようにして混合した。その後、実施例1と同様の方法を用いて、Ptを2重量%担持したCeO₂とAl₂O₃の混合触媒（「Pt（2重量%）/CeO₂+Al₂O₃触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0046】

【比較例4】Pt（2重量%）/CeO₂表面ZrO₂触媒

アルミナゾルの代わりに、ZrO₂を10重量%含むジルコニアゾルを用いた以外は実施例1と同様にして、CeO₂の表面層とZrO₂の中心部を有し、これらの酸化物の重量に対して2重量%のPtを担持された触媒（「Pt（2重量%）/CeO₂表面ZrO₂触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0047】

【触媒評価】

下記の表1の組成のリッチ雰囲気ガスとリーン雰囲気ガスとを1分ごとに切り替えて、800°Cで5時間にわたって耐久を行った。

【表1】

表1. 耐久ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0048】

下記の表2の組成の価評ガスを、400°Cで20分間にわたって流通させ、その後で150°Cまで温度を低下させることによって、実施例1及び2、並びに比較例1～4の触媒について性能を評価した。ここではそれぞれの試験において、合計ガス流量は6.0L/分であり、触媒量は1.5gであった。触媒の性能は、BET一点法による触媒比表面積（「SSA」とする）、-80°CでのCOパルス吸着法によるPt粒径、HC浄化率（出ガス中のHC濃度/入りガス中のHC濃度）が50%になる温度（「HC-T50」とする）について求めた。

【表2】

表2. 評価ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
ストイキ	バランス	10	1500	0.65	1000	0	0.7	5

【0049】

得られた触媒評価の結果を下記の表3に示す。

【表3】

表 3. 800°C耐久後の触媒活性評価結果

	触媒	Ce : Al (モル比)	SSA (m ² /g)	Pt粒径 (nm)	HC-T50 (°C)
実施例 1	Pt (2重量%) / CeO ₂ 表面Al ₂ O ₃ 触媒	50 : 50	121	1. 3	216
実施例 2	Pt (2重量%) / CeO ₂ 表面SiO ₂ 触媒	50 : 50	145	1. 4	218
比較例 1	Pt (2重量%) / CeO ₂ 触媒	100 : 0	8	6. 2	325
比較例 2	Pt (2重量%) / Al ₂ O ₃ 触媒	0 : 100	130	24. 2	356
比較例 3	Pt (2重量%) / CeO ₂ + Al ₂ O ₃ 触媒	50 : 50	77	15. 6	329
比較例 4	Pt (2重量%) / CeO ₂ 表面ZrO ₃ 触媒	50 : 50	36	4. 6	288

【0050】

この表3から明らかなように、実施例1及び2の本発明の触媒は、耐久後に単独のアルミナに相当する比較的大きい比表面積を有し、且つ小さいPt粒径を維持している。また実施例1及び2の本発明の触媒は、HC 50%浄化温度も比較的の低く、低温から機能していることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】本発明の金属酸化物粒子の断面図である。

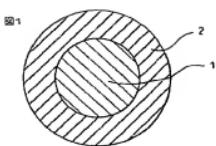
【符号の説明】

【0052】

1…アルミニナ及び/又はシリカに富む中心部

2…セリアに富む表面層

【図1】



(51)Int.Cl.?

F O 1 N 3/10

F I

B O 1 D 53/36 1 0 4 A

テーマコード(参考)

(72)発明者 平林 武史

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 久野 央志

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 三浦 真秀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 3G091 AB03 BA01 BA39 GA01 GB04X GB05W GB10X
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 AB07 BA03X BA06X BA19X BA30X BA31Y
 BA32Y BA33Y BA34Y BA41X BA41Y BB01 BB16 BB17 EA04
 4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA37 BA38 BB04A
 BB04B BC32A BC33A BC43A BC43B BC69A BC75A BC75B CA02 CA03
 CA09 DA06 EA01X EA02Y EB18X EB18Y EB19 EC28 EC29 FA01
 FB09 FB14 FB30 FB31 FC09
 4G169 AA01 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA37 BA38 BB04A
 BB04B BC32A BC33A BC43A BC43B BC69A BC75A BC75B CA02 CA03
 CA09 DA06 EA01X EA02Y EB18X EB18Y EB19 EC28 EC29 FA01
 FB09 FB14 FB30 FB31 FC09